

NAWOZY SZTUCZNE ZAWIERAJĄCE MAGNEZ*

МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МАГНИЙ

MINERAL FERTILIZERS CONTAINING MAGNESIUM

WITOLD JANICZEK

Instytut Nawozów Sztucznych, Tarnów

Przystępując do omówienia różnych form nawozów magnezowych oraz ich ewentualnego znaczenia dla polskiego rolnictwa, warto na wstępie zapoznać się z niektórymi danymi, charakteryzującymi sprawę magnezu nawozowego w Europie Zachodniej i w Stanach Zjednoczonych. Dane te bynajmniej nie są wyczerpujące, bo raporty FAO (1), na których są oparte nie bilansują MgO nawozowego, tym niemniej rzucają na tą sprawę pewne światło.

W Europie Zachodniej, jednym z głównych nośników magnezu nawozowego jest tomasyna hutnicza. Zużycie tego nawozu w rozbiciu na poszczególne kraje, obrazuje załączona tabelka.

W krajach Skandynawskich w Hiszpanii, Portugalii i Grecji, tomasyna stanowi od zera do kilku procent fosforu nawozowego. W sumie, w krajach Zachodniej Europy zużywa się około 1 100 000 t P_2O_5 w postaci mączki Thomasa. Ocena ilości magnezu wprowadzanego do gleby z tomasyną jest trudna, bo stosunek wagowy P_2O_5 do MgO waha się w różnych typach tego produktu w zależności od metod produkcji od 1 : 1 do 10 : 1.

Składy chemiczne tomasyny podawane przykładowo w literaturze wykazują najczęściej około 15% P_2O_5 przy ca 6% MgO.

Na tej podstawie można ocenić globalną ilość MgO w tomasynie na poziomie rzędu 400 000 ton rocznie.

W krajach Europy Zachodniej produkuje się ponadto szereg innych na-

* Referat wygłoszony na Kolokwium Magnezowym PAN w Warszawie w dniach 6—7 marca 1964 r.

Zużycie tomasyny jako nawozu fosforowego w niektórych krajach Europy Zachodniej w latach 1960/61

Kraj	Łączne zużycie nawozów fosfor. ton P_2O_5	W tym: tomasyna przelicz. na P_2O_5	Procentowy udział tomasyny w nawożeniu fosforem
1	2	3	4
Austria	88 057	48 241	54,8
Belgia	92 400	53 481	57,9
Dania	116 900	950	0,8
Francja	877 400	413 200	47,1
NRF	652 000	385 300	59,1
Irlandia	79 192	7 309	9,2
Włochy	379 000	20 000	5,3
Luksemburg	5 294	5 284	99,9
Holandia	112 100	31 900	28,5
Szwajcaria	44 500	33 000	74,2
Wielka Brytania	418 000	107 300	25,7

wozów jedno i wieloskładnikowych zawierających magnez. Tak np. w NRF znajdują się na rynku nawozy o składzie procentowym (4,5):

N, P_2O_5 , K_2O	MgO
10 0 0	8
15 0 0	4
0 0 40	2,5
10 15 20	2
0 0 28	9

niezależnie od kilku asortymentów wapna nawozowego i żużli hutniczych o różnej zawartości magnezu.

W Stanach Zjednoczonych stosuje się stosunkowo niewiele tomasyny (ca 10 000 ton w czystym składniku, co stanowi niespełna 0,5% P_2O_5 nawozowego). Pewną pozycję stanowi natomiast produkcja termofosfatu magnezowego otrzymywanego na drodze elektrotermicznej z surowca fosforowego i serpentynu lub oliwinu. Nawóz ten zawiera 18—19% P_2O_5 i 14—17% MgO. Główną ilość MgO wprowadza się do gleb USA w ramach wapnowania gleb. W szczytowym roku 1947 łączną masę wszystkich środków wapnujących szacowano na przeszło 30 milionów ton. W roku 1957 wynosiła około 22 miliony ton, co odpowiada około 11 mil. ton $CaO + 1,4$ MgO. Do tej cyfry dochodzi jeszcze około 2,5 miliona ton (przeliczonych na $CaO + 1,4$ MgO) zawartych jako dodatki do różnorodnych form nawozów sztucznych. Do bezpośredniego wapnowania gleb w USA stosuje się prawie wyłącznie wapniaki typu kalcytowego i dolomitowego, przy czym masy obu typów mają się do siebie w przybliżeniu jak 3 : 1. Na tej pod-

stawie można oszacować łączną ilość MgO wprowadzanego do gleb amerykańskich w tej formie na około milion ton rocznie.

Do tych cyfr należałoby doliczyć nieznane ilości MgO zawarte w nawozach potasowych.

Magnez nawozowy w Polsce

Niniejsze uwagi w zasadzie ograniczają się do asortymentów, które normalnie uchodzą za nawozy azotowe, fosforowe lub potasowe i zawierają magnez jako mniej lub więcej istotne domieszki. Magnez zawarty w czynnikach wapnujących nie jest objęty niniejszymi rozważaniami. Wyjątek stanowi żużel wielkopiecowy, którego rola jako potencjalnego nośnika magnezu wydaje się zasługiwać na szczególne podkreślenie.

W poniższym przeglądzie różnych form nawozów zawierających magnez, starano się ocenić ewentualną rolę jaką mogłyby odegrać w bilansie magnezu nawozowego na tle aktualnej produkcji i planów produkcyjnych na przyszłość oraz różnych koncepcji jakie w tej dziedzinie powstawały.

Żużle hutnicze

Żużle hutnicze powstają w procesie wytopu surówki lub stali w wyniku reakcji krzemionki wzgl. krzemu zawartej w rudach żelaza z tlenkami wapnia i magnezu dodanymi w charakterze topników wzgl. stanowiących wymurówkę pieców. Największą pozycję stanowią żużle wielkopiecowe powstające przy produkcji surówki żelaznej. Skład chemiczny krajowych żużli wielkopiecowych na ogół waha się w następujących granicach:

CaO	35—42%
MgO	3—10%
SiO ₂	30—40%
Al ₂ O ₃	7—13%
Fe	1—2%
Mn	0,5—2,5%
S	1—1,5%

Ponadto żużel zawiera śladowe ilości takich pierwiastków, jak bor, cynk, miedź, nikiel, chrom i in.

Jak widać, pod względem zawartości CaO + 1,4 MgO żużel wielkopiecowy niewiele odbiega od kamienia wapiennego (około 53% CaO), zaś stosunek wagowy MgO : CaO można bezpiecznie przyjąć na 1 : 10 lub nawet 1 : 7 co w przybliżeniu odpowiada mieszaninie dolomitu z wapniakiem w proporcji 1 : 3 wzgl. 1 : 2.

Zastosowanie żużla wielkopiecowego do celów rolniczych badało już

wielu autorów krajowych i zagranicznych, głównie wszakże pod kątem jego zastosowania jako czynnika wapnującego. Neutralizacyjne własności żużla określa się jako b. dobre i wynoszą 90—95% w porównaniu z CaCO_3 , zależą jednak silnie od stopnia rozdrobnienia. Na użyteczność rolniczą żużla pewien dodatni wpływ mają także zawarte z nim MgO oraz SiO_2 i Al_2O_3 , które po zhydrolizowaniu żużla w glebie przechodząc w stan koloidalny stanowią czynniki glebotwórcze, a także zawartość mikroelementów. Tym dodatkowym czynnikiem przypisuje się obserwowaną w doświadczeniach polowych wyższą efektywność żużla w porównaniu ze zwykłym wapnem nawozowym. Problemowi wykorzystania żużla do celów nawozowych oraz jako wypełniacza do produkcji nawozów azotowych, wiele pracy poświęcił J. Szafnicki (6, 7, 8, tamże cytowany pełny zestaw literatury na ten temat).

Znaczenie żużla wielkopieczowego jako nośnika magnezu do celów nawozowych ilustruje następujące orientacyjne obliczenie: Zakładając średnią zawartość MgO w wysokości 5% i roczną produkcję żużla rzędu 4,6 milionów ton uzyskujemy ilość 230 000 ton MgO rocznie, co odpowiada milionowi ton dolomitu, nie licząc zawartego w żużlu CaO , które przy założonych wyżej cyfrach odpowiada okrągło dodatkowym dwóm milionom ton wapna surowego. Rachunek powyższy pokrywa się z grubsza z obliczeniem rocznego zużycia dolomitu przez hutnictwo. Zużycie to wyniosło w 1963 r. 1 275 000 ton co daje ca 230 000 t MgO . Zastosowanie żużla do celów nawozowych, które było zalecane przez wielu autorów i było nawet przedmiotem Uchwały Rady Ministrów (9), nabiera w świetle deficytu magnezowego w glebach polskich niewątpliwie dodatkowych korzystnych aspektów. Pomimo to jeszcze w roku 1963 półtora miliona ton tego odpadu wylano na hałdy. W ostatnich latach zaznacza się tendencja do utylizowania żużla do różnych celów technicznych, możliwe więc, że w przyszłości nastąpi deficyt żużla z bieżącej produkcji. Jednak nieprzebrane zapasy tego materiału tkwią nagromadzone na hałdach.

Szerokie stosowanie żużla do celów nawozowych wydaje się być problemem wyłącznie ekonomicznym i organizacyjnym.

M a g n e z w s o l a c h p o t a s o w y c h

Jak wiadomo związki magnezu towarzyszą złożom soli potasowych i produkty przeróbki tych soli na asortymenty nawozowe zawsze zawierają mniejsze lub większe ilości magnezu.

Znane są też nawozy potasowe, w których umyślnie dopuszcza się wysokie zawartości składnika magnezowego i określa jako nawozy potasowo — magnezowe. (Kainit + Kalimag).

Sprowadzane do kraju nawozy potasowe z NRD zawierają według in-

formacji I.Ch.N. około 1% MgO, co daje około 8000 t MgO rocznie.

Nawozy pochodzące z próbnej przeróbki złóż kłódawskich zawierają według informacji tegoż instytutu 4,5—5% MgO, przy 38—45% K₂O. Gdyby te zawartości były reprezentatywne dla produkcji 50 000 t K₂O rocznie jaką przewiduje się po roku 1970, rolnictwo otrzymałoby w tym nawozie około 6000 t MgO rocznie. Ponadto zamierza się produkować w ramach przeróbki złóż kłódawskich nawóz potasowo-magnezowy o zawartości około 38% K₂O i 5—7% MgO w formie MgSO₄. Brak jednak bliższej informacji co do zamierzonej wielkości produkcji. Brak także bliższej charakterystyki soli potasowych jakie po roku 1970 importować będziemy ze Związku Radzieckiego. Import ten ma wynosić ca 600 000 t K₂O rocznie. Sprawa ewentualnego sprowadzenia z importu soli potasowych o większej zawartości magnezu wydaje się sprawą otwartą. Zaznaczyć jednak trzeba, że taki postulat byłby sprzeczny z tendencją do uzyskania nawozów potasowych o możliwie wysokiej zawartości K₂O. Sole magnezu w nawozach potasowych, zwłaszcza tych które są przedmiotem obrotu międzynarodowego, uważa się raczej jako balast, tym bardziej że powodują większą hygroskopijność.

W związku z solami potasowymi należy także wspomnieć, że w ramach przeróbki złóż produkuje się niekiedy kizeryt, który może być stosowany bezpośrednio jako nawóz magnezowy. Stosowano go np. w Związku Radzieckim (10). Kizeryt może też stanowić materiał wyjściowy przy produkcji nawozów azotowo-magnezowych, jak np. tzw. amoszenit (NH₄)₂SO₄ · MgSO₄ · 6H₂O o składzie 10-0-0-8, wzgl. mieszanina amoszenitu z siarczanem amonu o składzie 15-0-0-4. Nawozy te otrzymuje się przez wysycanie roztworów siarczanu magnezu amoniakiem. Ubocznie uzyskuje się w tym procesie wodorotlenek magnezu do produkcji materiałów ogniotrwałych. O ile wiadomo, technologia ta nie jest przewidziana w ramach kompleksowej przeróbki soli kłódawskich.

Termofosfaty magnezowe

Wśród różnych sposobów przeróbki surowców fosforowych na nawozy, dużą rolę odgrywają metody termiczne. Polegają one na stapianiu lub spiekaniu fosforytów z piaskiem i różnymi solami alkaliów wzgl. magnezu. Uzyskane produkty zbliżone są pod względem chemicznym i agrochemicznym do tomasyny. Dzięki temu podobieństwu, główny produkowany unas nawóz tego typu otrzymał nazwę supertomasyna z uwagi na wyższą zawartość P₂O₅ w porównaniu ze zwykłą tomasyną hutniczą.

W konkretnym przypadku supertomasyna różni się jednak od tomasyny brakiem zawartości magnezu, gdyż otrzymuje się ją z apatyty, piasku i sody.

Do produkcji termofosfatów magnezowych, jako surowce składnika magnezowego, praktyczne zastosowanie znalazły krzemiany (serpentyn i oliwin) oraz siarczany magnezu (kizeryt). W przypadku stosowania krzemianów nie dodaje się piasku.

Termofosfat serpentynowy wymaga temperatur topienia około 1600° , przy zastosowaniu kizerytu wystarcza $1000\text{--}1100^{\circ}$. Otrzymany stop zamraża się przez wlewanie do wody, po czym żwir termofosfatu suszy się i miele do odpowiedniej wielkości ziaren i w tej formie stanowi produkt gotowy.

Pomimo prostoty technologii, produkcja termofosfatów magnezowych jest kosztowna. W przypadku prowadzenia wytopu w piecach elektrycznych, dużą pozycję w kosztach stanowi energia. Piece szybowe wymagają surowców w kawałkach. W tym przypadku na ekonomii produkcji ciąży głównie koszty brykietowania wsadu. W obu odmianach technologicznych uzyskuje się produkt o zawartości $18\text{--}22\%$ P_2O_5 i $12\text{--}14\%$ MgO . Pomimo dość znacznych kosztów produkcji, termofosfaty magnezowe są produkowane w wielu krajach, m. in. w USA a przede wszystkim w Japonii (z krzemianów magnezu) i w NRD (z kizerytu).

Rolnictwo NRD domaga się dostaw połowy fosforu nawozowego w formie termofosfatów (w tym także termofosfatów alkalicznych). Na przestrzeni 1950—1960; udział termofosfatów w nawozach fosforowych wzrósł tam z 8,2 do 42,9%. W Polsce biegła próbna produkcja termofosfatu serpentynowego w latach 1959—1962.

Rolnictwo otrzymywało w tym nawozie 2600 t MgO rocznie. Produkcja została wstrzymana z uwagi na zbyt wysokie koszty. Wysiłki uzyskania dla tego nawozu wyższej ceny z tyt. zawartego w nim magnezu spełzły na niczym. Chwilowo nie produkuje się w Polsce termofosfatu magnezowego. Istnieje rozpracowana koncepcja uruchomienia produkcji termofosfatu serpentynowego na zaadaptowanych piecach karbidowych w wysokości około 35 000 t P_2O_5 rocznie. Rolnictwo otrzymywałoby w tym nawozie 22 000 t MgO rocznie. Opinie na temat celowości uruchomienia tej produkcji są jednak rozbieżne i nie jest ona przewidziana w planach do roku 1970. Wiele badań na temat produkcji termofosfatów magnezowych wszelkich typów poświęciła Katedra Technologii Nieorganicznej Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. Bobrownickiego.

W ośrodku tym została m. in. opracowana interesująca technologia przeróbki karnalitu na termofosfat magnezowy, chlorek potasu, chlorek sodu i techniczny kwas solny. Metoda polega na prażeniu mieszaniny karnalitu z apatytem i piaskiem w tem. ok. 900°C , w której następuje odsublimowanie chlorków potasu i sodu, oraz odpędzenie chlorowodoru i pary wodnej. Następnie mieszaninę stapia się w temperaturze $1200\text{--}1400^{\circ}$ i stop chłodzi gwałtownie w wodzie. Przy tej metodzie przeróbki karnalitu brak

jakichkolwiek odpadów płynnych. Metodami termicznymi można także produkować nawozy składające się głównie z fosforami magnezu.

Tomasyny hutnicze

Tomasyna hutnicza jest produktem ubocznym niektórych metod otrzymywania stali. Proces ten polega na utlenianiu rozpuszczonego w stali krzemu i fosforu powietrzem na P_2O_5 i SiO_2 przy czym składniki te wiążą się z wymurówką pieca złożoną z dolomitu, tworząc żużel, który po szybkim ochłodzeniu i zmieleniu na mączkę stanowi produkt gotowy. Zawartość P_2O_5 zależy głównie od zawartości fosforu w macierzystej rudzie żelaznej i waha się od 9—20%. Jeszcze silniej waha się zawartość MgO , bo od 2—17%. Najczęściej wymienia się jako typowe zawartości 15% P_2O_5 i 6% MgO . Tomasynę można produkować zarówno w gruzkach Thomasa wzgl. Bessemera jak i w piecach martenowskich. Tomasyna jest produktem ubocznym i jakość jej zależy od wymogów ekonomii i technologii produktu głównego tj. stali.

Wprowadzenie fluorytu, które stanowi poważne udoskonalenie produkcji stali, spowodowało obniżenie zawartości P_2O_5 przyswajalnego w tomasynie. Tomasynę stosuje się do celów nawozowych od 80 lat, produkcja jej ogranicza się praktycznie do krajów Europy Zachodniej, co związane jest z występowaniem w tym rejonie dużych pokładów rud żelaznych o dużej zawartości fosforu. Wzbogacanie tomasyny w P_2O_5 lub sztuczne wytwarzanie tomasyny z rud ubogich w fosfor przez umyślne wprowadzenie fosforytów do procesu wielkopieczowego było stosowane w niektórych krajach Europy Zachodniej.

Na ogół jednak uważa się ten sposób za niecelowy gdyż pogarsza jakość i wskaźniki ekonomiczne produkowanej stali. W Polsce tomasyny nie produkuje się. Wielokrotnie ponawiane ze strony rolnictwa apele o podjęcie produkcji tego nawozu nie przyniosły rezultatu. W planach nie przewiduje się uruchomienia tej produkcji do r. 1970. Jedynym ewentualnym źródłem tomasyny dla polskiego rolnictwa jest import.

Magnez w surowcach fosforowych

Niektóre surowce fosforowe zawierają znaczniejsze ilości magnezu. Tak np. fosforyty radzieckie Kara-Tau i Kingissep zawierają 1—3% MgO . Fosforyty krajowe i marokańskie zawierają magnez w ilości rzędu 0,1%, nie stanowią więc istotnego źródła tego składnika.

Po roku 1965 przewiduje się import radzieckiej mączki fosforytowej Kingissep w wysokości 40 000 t P_2O_5 (140 000 t masy) rocznie. Przyjmując zawartość 2% MgO , daje to około 2800 t MgO rocznie. Na inne źródła magnezu w tej formie chwilowo nie ma widoków.

Fosforan amonowo-magnezowy

Fosforan amonowo-magnezowy o wzorze MgNH_4PO_4 istnieje w zwykłych warunkach w dwóch formach: sześciowodnej i jednowodnej. Forma sześciowodna jest powszechnie znana z praktyki laboratoryjnej jako związek powstający przy klasycznym sposobie oznaczania magnezu wzgl. fosforu. Jako minerał struwit występuje w peruwiańskich złożach guana. Związek ten tworzy się także w procesie amonizacji superfosfatu otrzymanego z surowców fosforowych zawierających magnez. Dzięki temu, amonizacja takich superfosfatów umożliwia uzyskanie dobrych własności mechanicznych nawozu. Do celów nawozowych bardziej przydatna jest postać jednowodna, chociażby z uwagi na wyższą koncentrację, co wykazuje następujące zestawienie stechiometrycznych zawartości składników odżywczych dla obu form.

	Masa drobinowa	% N	% P_2O_5	% MgO	% N+ P_2O_5
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	245,44	5,7	28,9	16,4	34,6
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	155,36	9,0	45,6	25,9	54,6

Ponadto, odmiana jednowodna wykazuje większą stabilność. Obie odmiany są trudnorozpuszczalne w wodzie. Fosforan amonowo-magnezowy jest skoncentrowanym nawozem kompleksowym azotowo-fosforowym. Licząc łącznie z magnezem zawartość składników odżywczych wynosi 80%. Dzięki trudnej rozpuszczalności, jako nawóz azotowy jest wolnodziałający. Na możliwość zastosowania fosforanu amonowo-magnezowego do celów nawozowych zwrócono uwagę już w latach trzydziestych, w których ukazały się patenty (11, 12) dotyczące technologii jego produkcji. Badania agrochemiczne nad tym nawozem były prowadzone przed wojną także w Polsce przez prof. Terlikowskiego, który stwierdził, że związek ten jest bardziej efektywny niż tomasyna, supertomasyna i superfosfat.

Po wojnie zainteresowanie tym nawozem utrzymuje się nadal i ukazują się publikacje podnoszące jego zalety agrochemiczne (13, 14). Do tej pory nie wiadomo o produkcji na większą skalę, publikacje radzieckie wskazują jednak na fosforan amonowo-magnezowy, jako na jeden z ważnych asortymentów przyszłościowych.

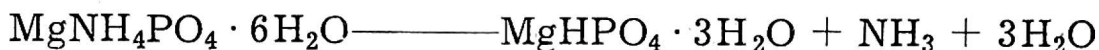
W roku 1963 Instytut Nawozów Sztucznych przeprowadził próby otrzymywania fosforanu amonowo-magnezowego i wyprodukował partię 200 kg tego związku dla różnych rolniczych placówek badawczych, celem przeprowadzenia doświadczeń. Także w roku bieżącym próbki tego nawozu zostaną dostarczone placówkom, które zgłosiły zapotrzebowanie.

Pod względem technologicznym, produkcja fosforanu amonowo-magne-

zowego w zasadzie nie przedstawia żadnego problemu. Sprowadza się ona do wytrącenia tego związku z wodnego roztworu dowolnej soli magnezowej działaniem kwasu fosforowego wzgl. fosforanu amonu i amoniaku:



Istota procesu jest więc identyczna jak w znanym sposobie analitycznego oznaczania magnezu. Uzyskanie postaci jednowodnej wymaga jednak prowadzenia wytrącenia w temperaturze powyżej 90°. Suszenie odmiany sześciowodnej powoduje bowiem rozkład do fosforanu dwumagnezowego i amoniaku:



Odpowiednim doбором parametrów wytrącania, można regulować wielkość wytrąconych kryształów (17). Odsączony, przemyty i wysuszony osad stanowi gotowy produkt. Skład produktu technicznego tylko nieznacznie odbiega od stechiometrycznego. Dobór wyjściowy soli magnezowej jest o tyle istotny, że rzutuje na utylizację pozostałej w ługu macierzystym soli amonowej, co jest niezbędnym warunkiem ekonomicznej produkcji. Zastosowanie chlorku magnezu nie byłoby więc korzystne, bo na chlorek amonu istnieje bardzo ograniczone zapotrzebowanie. Znacznie lepsze byłoby zastosowanie siarczanu magnezu, jako że siarczan amonu może być zbywany jako nawóz w praktycznie nieograniczonych ilościach.

Teoretycznie możliwym jest także oparcie się na innych surowcach magnezowych jak magnezyt lub serpentyn np. po uprzednim ich rozpuszczeniu w kwasie azotowym lub mieszaninie kwasu azotowego i fosforowego; produktem ubocznym byłaby wtenczas saletra amonowa.

Wychodząc z tlenku magnezu, czyli palonego magnezytu, możnaby produkować fosforan amonowo-magnezowy w zasadzie bez odpadów. Magnezyt odpada jednak z uwagi na nikłe jego zasoby, przeróbce zaś serpentynu towarzyszyłoby bardzo kłopotliwe odsączanie i przemywania krzemionki. Surowce zawierające wapń nie wchodzi w rachubę z uwagi na zbyt dużą komplikację technologii jaką spowodowałby ten składnik.

Pomimo dużych walorów nawozowych i prostej technologii, ekonomia ewentualnej produkcji fosforanu amonowo-magnezowego nie przedstawia się bardzo zachęcająco. Nawet bez przeprowadzenia szczegółowej analizy ekonomicznej można przewidzieć, że nad opłacalnością takiej produkcji ciężać będą trzy główne momenty:

1. Składnik fosforowy musi być wprowadzony — pośrednio lub bezpośrednio — w postaci drogiego kwasu fosforowego (ekstrakcyjnego lub termicznego).
2. Proces technologiczny z konieczności musi zawierać operacje filtracji i przemywania, które jak na produkty masowe są inwestycyjnie i eksploatacyjnie drogie a ponadto kłopotliwe ruchowo.

3. Zagęszczanie i krystalizacja macierzystych roztworów soli amonowej będą kosztowne, a zawarte w tych roztworach zanieczyszczenia powodować będą trudności techniczne.

Produkcja fosforanu amonowo-magnezowego miałaby jednak także dodatnie aspekty. Obok wysokiej koncentracji i dużej efektywności tego nawozu główną zaletą byłoby uzyskanie dwóch nawozów azotowych (produktu głównego i soli amonowej) wyłącznie z taniego amoniaku, bez kosztownej przeróbki na kwas azotowy lub mocznik. To jednak ogranicza się do przypadku oparcia produkcji o siarczan magnezu.

W sumie wydaje się, że fosforan amonowo-magnezowy będzie jednak nawozem droższym niż odmiany klasyczne.

Pomimo to podjęcie takiej produkcji może się okazać celowe np. w ramach kompleksowej przeróbki złóż kłodawskich, jeżeli rolnictwo oceni ten nawóz na tyle wysoko, że zwiększone koszty wytwarzania będą uzasadnione. Opracowanie szczegółowej technologii i budowa wytwórni własnymi siłami są całkowicie realne.

Saletra amonowa i saletrzak z dodatkiem związków magnezu

Saletrę amonową nawozową produkuje się zwykle z pewnymi dodatkami substancji mineralnych, które mają poprawić jej własności mechaniczne, przede wszystkim mają zmniejszyć jej skłonność do zbrylania.

Saletra amonowa, do której dodano sproszkowanych substancji mineralnych po procesie granulowania nosi nazwę saletry pudrowanej. Jako czynnika pudrującego stosuje się zwykle mączkę wapniakową w ilości 2—5%, ostatnio próbuje się u nas także stosować do tego celu sproszkowaną ziemię okrzemkową lub ziemię krzemionkową. Wydaje się, że pudrowanie saletry sproszkowanym dolomitem lub serpentynem jest technicznie możliwe a może nawet przyniosłoby pewne korzyści jeżeli chodzi o własności mechaniczne i stabilność tak potraktowanej saletry.

Saletra potraktowana 5% dodatkiem dolomitu zawierałaby niecały 1% MgO, a przyjmując docelową produkcję na rok 1970 w wysokości 930 000 ton masy saletry, stanowiłoby to około 9000 t MgO rocznie.

W Związku Radzieckim opracowana została metoda uodporniania saletry amonowej na zbrylanie przez dodatek do stopu azotanu amonu roztworu dolomitu w kwasie azotowym. Zużycie dolomitu w tej metodzie wynosi 10 kg na tonę saletry. Saletra taka zawiera więc około 0,2% MgO co nie dałoby dużej pozycji tego składnika do celów nawozowych.

O ile wiadomo w kraju nie przewiduje się stosowania tej metody. Saletrę amonową, do której dodano poważniejsze ilości składnika mineralnego przed procesem granulacji, a więc do stopu azotanu amonu, określa

się jako saletrzak. Do tej pory stosuje się do tego celu wyłącznie mączkę wapniakową a ilość tego dodatku wynosi od 250 kg (dla saletrzaku 25%) do 400 kg (dla saletrzaku 20,5%) mączki na tonę produktu.

Koncepcja zastąpienia mączki wapiennej mączką dolomitową została opracowana przez W. Kowalskiego (15), z prac tego autora wynika, że inowacja ta przyniosłaby pewne istotne korzyści technologiczne w sensie zmniejszenia strat azotu w procesie produkcyjnym. Saletrzak jako asortyment niskoprocentowy, jest stopniowo eliminowany na rzecz saletry amonowej. Po roku 1963 nie przewiduje się produkcji saletrzaków o zawartości poniżej 25% N. W roku 1970 produkcja saletrzaku 25% wynosić ma 300 000 t masy. Gdyby produkcja tego asortymentu została przedstawiona całkowicie na mączkę dolomitową jako wypełniacz, nawóz ten zawierałby około 4,5% MgO, a łączna ilość magnezu nawozowego wynosiłaby około 13 000 t MgO rocznie.

Jako wypełniacz do produkcji saletrzaku proponowano także żużel hutniczy. Opracowana przez Szafnickiego (16) metoda produkcji saletrzaku żużlowego o zawartości 20,5% N i 2—2,5% MgO zdawała egzamin praktyczny w skali przemysłowej i uzyskiwano w niej jakościowo zadowalający produkt, który nawet został dopuszczony do obrotu przez Ministerstwo Rolnictwa. Pomimo to metoda ta nie przyjęła się z różnych przyczyn natury technicznej i organizacyjnej. Obecnie produkowany zwykły saletrzak wapniakowy 25% produkowany jest z zastosowaniem wapniaka o orientacyjnej zawartości 0,5% MgO co daje nieco powyżej 0,1% MgO w produkcie. Uwzględniając masę produkowanego saletrzaku w wysokości 464.000 t rocznie (cyfra na rok 1964) mamy w tym nawozie około 500 t MgO rocznie a więc pozycję bez znaczenia praktycznego.

Saletra wapniowo — magnezowa

Koncepcja produkcji saletry wapniowo-magnezowej powstała w Zakładach Azotowych im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie w intencji wprowadzenia na rynek nawozu zawierającego magnez i pomyślana była jako częściowe lub całkowite zastąpienie dotąd produkowanej saletry wapniowej na tej samej aparaturze. W przeprowadzonych w tym kierunku próbach laboratoryjnych zastosowano jako surowce magnezowe dolomit oraz serpentyn w kombinacji z wapniakiem. Podobnie jak w produkcji saletry wapniowej, proces sprowadza się do rozpuszczania w kwasie azotowym, odparowania i granulacji, z tym, że w przypadku serpentynu dochodzi kłopotliwe odsączenie złoża krzemionkowego.

Uzyskane w skali laboratoryjnej produkty miały składy chemiczne podane w załączonej tabeli.

Zawartość azotu w saletrze z dolomitu korygowana była małą ilością

Tabela 1

Tabelaryczne zestawienie różnych nawozów zawierających magnez oraz związanych z nimi ilości MgO (bez surowców magnezowych używanych do bezpośredniego nawożenia)

Nazwa nawozu i bliższa charakterystyka	Baza surowcowa dla składnika magnezowego	Zawartość MgO %	Możliwa wielkość dostaw w tonach masy rocznie	Masa MgO nawozowego w tonach MgO rocznie		Uwagi
				aktualna	możliwa	
Żużel wielkopiecowy (skład podano na str.	Dolomiy i magnetyty krajowe	3—10 (średnic 5)	4 656 000	233 000		Przyjęto łącznie wysokość produkcji żużla wielkopiecowego w roku 1963 bez odliczenia ilości wykorzystanej dla celów technicznych
Sole potasowe nawo- we prod. krajowej (Kłodawa) (38—43% K ₂ O)	Złoże kłodawskie	4,6—5	125 000	—	6000	Krajowa produkcja w wysokości 50 000 t K ₂ O rocznie przewidziana po roku 1970. Dane co do składu chemicznego — przewidywane
Inne sole potasowo- magnezowe z przerobu złóż kłodawskich	Złoże kłodawskie	5—7	—	—	—	Brak bliższych danych
Sole potasowo-nawo- we import NRD 40% K ₂ O	Złoże solne NRD	1	800 000	8000	8000	Import z NRD przyjęto zgodnie z planem w wysokości 350 000 t K ₂ O rocznie (Nie uwzględniono importu Kainitu)

Sole potasowe nawozowe - Złóża solne Białoruskie we import z ZSRR	1 200 000(?)	—	?	Przewidywany import z ZSRR od r. 1970 w wysokości 600 000 t K ₂ O rocznie Brak bliższej charakterystyki
Termofosfat magnezowy topiony (piec szlutowy) (20—22% P ₂ O ₅)	20 000	—	2 600	
Termofosfat magnezowy topiony (piec elektryczny) (18—22% P ₂ O ₅)	160 000	—	22 000	Istnieje rozpracowana koncepcja produkcji tego nawozu w podanej wysokości na zaadaptowanych piecach karbidowych
Termofosfat kizerytowy (Kłodawa)	—	—	?	
Termofosfat karnalitu	?	—	?	W dotychczasowych wersjach planów produkcja nie przewidziana
Tomasyna produkcyjna (ok. 15% P ₂ O ₅) krajowa	?	—	?	
Tomasyna importowana (ok. 15% P ₂ O ₅)	?	—	?	Możliwość importu tomasyny może wystąpić o ile w ogóle zajdzie konieczność importu gotowych nawozów fosforowych
Mączka fosforytowa import Kingissep 28% P ₂ O ₅	140 000	—	2 800	Import z ZSRR w podanej wysokości przewidziany po roku 1965

Ciąg dalszy tabeli 1

Nazwa nawozu i bliższa charakterystyka	Baza surowcowa dla składnika magnezowego	Zawartość MgO %	Możliwa wielkość dostaw w tonach masy rocznie	Masa MgO nawozowego w tonach MgO rocznie		Uwagi
				aktualna	możliwa	
Fosforan amonowo-magnezowy 8—9% N; 43—45% P ₂ O ₅	Złoże solne krajowe (kizetryt)	25	?	—	?	Koncepcja produkcji fosforanu amonowo-magnezow. nadaje się do kompleksowego rozpracowania technologicznego i ekonomicznego
Saletra amonowa pulwowa mączką dolomitową	Dolomit krajowy	1	930 000	—	9 300	Masę saletry i saletrzaku załóż. zgodnie z przewidywaną wielkością produkcji na rok 1970
Saletrzak dolomitowy (25%)	Dolomit krajowy	4,5	300 000	—	13 000	
Saletrzak żużlowy (20,5% N)	Dolomity i magnetyty krajowe (poprzez ż. hutn.)	2—2,5	—	—	—	Saletrzaki poniżej 25% N są skreślone z planów produkcyjnych po roku 1963
Nawozy kompleksowe z dodatkiem magnezu	Różne surowce magnezowe (głównie dolomit i kizeryt)	1—3	?	—	?	Dotychczasowe wersje planów prod. nie przewidują nawozów kompleksowych zawierających magnez
Saletra wapniowo-magnezowa (15% N)	Dolomit krajowy	8	100 000	—	8 000	Założona wielkość prod. identyczną jak przew. dla saletry wapniowej na lata 1970 i dalsze

azotanu amonu. Kilkukilogramowe próbne partie tych nawozów przekazane zostały do badań agrochemicznych. Własności fizyko-chemiczne i mechaniczne tych próbek (hygroskopijność, zbrylanie) były zupełnie podobne do własności saletry wapniowej.

Wydaje się, że jeżeli rolnictwo wyrazi zapotrzebowanie na tego typu nawóz, przejście ZA Tarnów na produkcję saletry wapniowo-magnezowej

	Saletra z dolomitu	Saletra z wapniaka i serpentynu
Ca/NO ₃ / ₂	38,4%	43,0%
Mg(NO ₃) ₂	42,5%	38,9%
N całk.	14,4%	15,1%
MgO	11,5%	10,5%

nie powinno nastroczać większych trudności i polegałoby głównie na zastąpieniu dotąd stosowanego wapniaka dolomitem. W praktyce jednak zawartość magnezu będzie nieco niższa, gdyż do produkcji saletry dochodzą jeszcze roztwory azotanu wapnia pochodzącego z produkcji dwufosfatu. Przyjmując, że produkcja saletry wapniowej zostanie całkowicie zastąpiona saletrą wapniowo-magnezową o orientacyjnej zawartości 8% MgO, a produkcja tego nowego asortymentu wyniesie w przeliczeniu na azot tyle ile przewiduje się dotąd dla saletry wapniowej na lata 1970 i dalsze, tj. około 14000 t N rocznie, rolnictwo otrzymywałoby w tym nawozie około 7000 ton MgO rocznie.

Produkcja saletry czysto magnezowej jest teoretycznie możliwa lecz praktycznie nierealna gdyż jedyny wchodzący tutaj w rachubę surowiec magnezowy jakim jest serpentyn, powoduje zbyt duże komplikacje technologii.

Magnez w nawozach kompleksowych

Magnez jako istotny czynnik odżywczy dla roślin wchodzi w skład wielu receptur nawozów kompleksowych zwłaszcza takich, które uchodzą za „pełne” i zawierają dodatki mikroelementów. Magnez do tych nawozów wprowadza się najczęściej w postaci siarczanu magnezu. Zawartość MgO w gotowych produktach waha się na ogół od 0,3—2% wagowych. Nawóz tego typu o składzie 11:11:16:1 opracowany został przez Instytut Nawozów dla wytwórni produkującej nawozy ogrodnicze.

W jednej z odmian nawozu kompleksowego produkowanego na bazie rozkładu fosforytów kwasem azotowym, mianowicie w nitrofosce typu „Nitro-carbo”, dodatek siarczanu magnezu spełnia ponadto istotną rolę technologiczną, zmniejsza bowiem tendencję do retrogradacji P₂O₅. Ilość

dodawanego siarczanu magnezu wynosi około 20 kg na tonę produktu, co daje zawartość rzędu 0,7% MgO. Nawóz typu nitrowęglanowego nie jest przewidywany w planach produkcyjnych z uwagi na to, że nie zawiera P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie.

WNIOSKI

Z punktu widzenia technologicznego, wszelkie nawozy zawierające magnez orientacyjnie podzielić można na następujące grupy:

1. Nawozy, w których składnik magnezowy odgrywa istotną rolę w procesie technologicznym. Do tej grupy należą:

termofosfaty magnezowe, tomasyna, fosforan amonowo-magnezowy, saletra wapniowo-magnezowa, nitrofoski stabilizowane kizerytem amoszenit

2. Nawozy, w których składnik magnezowy wprowadzony został jako wypełniacz, a więc:

saletrzak żuźlowy, saletrzak dolomitowy, saletra pudrowana mączką dolomitową itd.

3. Nawozy zawierające magnez jako naturalne zanieczyszczenie, często niepożądane z punktu widzenia technologicznego. Tutaj należą:

nawozy potasowe i mączki fosforytowe.

Do powyższych grup dochodzą nawozy samoistne i wieloskładnikowe, jak kizeryt lub kalimagnezja, wreszcie czynniki wapnujące, jak dolomity i żużel. Nawozy grupy pierwszej są albo drogie, albo niedostępne w kraju (tomasyna), albo bez istotnego znaczenia dla bilansu magnezu nawozowego.

Produktowanie nawozów z wypełniaczami zawierającymi magnez byłoby anachronizmem wobec tendencji do produkowania postaci skoncentrowanych. Produkty z naturalnymi domieszkami MgO stanowią zbyt skromną pozycję. Tak więc perspektywy masowej produkcji nawozów, które zawierałyby znaczne ilości magnezu jako składnika dodatkowego nie są zbyt obiecujące.

Na załączonej tabeli zestawiono wszelkie możliwe koncepcje wprowadzania składnika magnezowego do asortymentów obecnie produkowanych wzgl. przewidzianych w przyszłości a także takich co do których istnieją jedynie dyskusyjne koncepcje. Z zestawienia tego wynika, że obecnie w formie typowych nawozów wprowadza się do gleb polskich jedynie 8000 ton MgO rocznie w formie nawozów potasowych. Podsumowanie wszelkich, z grubsza realnych możliwości produkcji nawozów zawierających magnez daje w skali rocznej cyfrę rzędu 70000 t MgO.

Niektóre wchodzące tutaj pozycje są jednak wysoce problematyczne. Zestawienie to nie zawiera jednej bardzo istotnej a niewiadomej pozycji,

to jest składu soli potasowych, które będziemy importować ze Związku Radzieckiego. Ocena, czy podana wyżej cyfra posiadałaby istotne znaczenie dla polskiego rolnictwa, czy też nie, nie jest zadaniem niniejszego referatu. Dla porównania można podać, że według publikacji radzieckich (9) roczne zapotrzebowanie na magnez nawozowy w ZSRR oceni się na 217 000 t MgO w roku 1965 i 651 000 t w roku 1980. Alternatywą produkcji typowych nawozów z dodatkiem magnezu jest oczywiście bezpośrednio stosowanie do nawożenia surowców magnezowych jak dolomity i żuźle hutnicze.

Nie przesądzając sprawy, wydaje się, że druga alternatywa odgrywać będzie główną rolę.

Wszystkim osobom i instytucjom, które udzieliły mi informacji i umożliwiły opracowanie powyższego przeglądu, składam tą drogą podziękowanie.

Uwaga: Referat powyższy napisany został w pierwszych miesiącach 1964 roku, a więc przed trzema laty. Od tego czasu żadna z wymienionych w referacie możliwości technologicznych w zakresie produkcji nawozów magnezowych nie została u nas zrealizowana w skali przemysłowej ani nie weszła do planów rozwojowych, a dwa źródła, tj. magnez w mączce fosforytowej kingissep i w solach potasowych kłodawskich uległy ostatecznej dezaktualizacji. Natomiast pewne nowe perspektywy otworzyły się w związku z odkryciem złóż polihalitu.

Wniosek końcowy, że zaspokojenia większości zapotrzebowania polskiego rolnictwa na magnez oczekiwać można głównie od akcji wapnowania gleb, wydaje się w dalszym ciągu słuszny.

РЕЗЮМЕ

С технологической точки зрения всякие минеральные удобрения, содержащие магний, можно разделить на следующие группы:

1. Удобрения, компонент магния которых играет существенную роль в технологическом процессе. К этой группе принадлежат: магнезиальные термофосфаты, томасшлак, аммиачно магнезиальная соль фосфорной кислоты, известково магнезиальная селитра, стабилизированные кизеритом нитрофоски, аммофосфат.

2. Удобрения, в которых магниевый компонент введен как наполнитель, например: шлаковая известково-аммиачная селитра, доломитовая известково-аммиачная селитра, селитра пудренная доломитовой мукой и др.

3. Удобрения, содержащие магний как натуральное загрязнение, а именно калийные удобрения, фосфоритная мука.

К вышеуказанным группам принадлежат однокомпонентные и комбинированные удобрения, такие как кизерит или калимагний, или же известкующие факторы, такие как доломиты и шлак.

Удобрения первой группы или очень дорогие, или достать их в стране невозможно (томасшлак), или же они не имеют существенного значения для удобрительного баланса магния.

Производство удобрений с наполнителями, содержащими магний, было бы анахронизмом ввиду тренда к производству концентрированных форм. Количество продуктов с натуральными примесями MgO совсем незначительно. Поэтому

перспективы массового производства удобрений, содержащих значительное количество магния как добавочного элемента, нельзя считать широкими.

В приложенной таблице представлены возможные проекты введения магния как компонента в производимые в настоящее время или предусматриваемые к производству удобрения, а также такие проекты, которые являются лишь дискуссионными.

Из этой таблицы вытекает, что как типичная форма удобрения магний в Польше применится лишь только в количестве 8000 тонн ежегодно — в форме калиевых удобрений.

Суммирование более или менее реальных возможностей производства удобрений, содержащих магний, дает в результате годовое производство порядка 70 000 тонн MgO. Однако некоторые из них в большой степени проблематичны.

Таблица эта не содержит одной очень существенной, но неизвестной позиции, а именно состава калийных солей, которые будут импортироваться из Советского Союза.

Оценка существенного значения приведенной цифры для сельского хозяйства страны является задачей настоящего доклада.

Для сравнения можно добавить, что согласно Советским публикациям (9), годовая потребность в удобрительном магнии равна 217 000 тонн в 1965 г. и 651 000 тонн в 1980 г.

Альтернативой производства типических удобрений с добавкой магния является, конечно, непосредственное применение для удобрений магниевое сырье такого как доломит и плавильный шлак.

Не предопределяя решения проблемы, как кажется нам, главную роль будет играть вторая альтернатива.

SUMMARY

Various types of fertilizers containing magnesium are briefly reviewed in connection with the respective production processes and their importance for the Polish agriculture, with regard to the availability of raw materials and production facilities. In Poland neither basic slag nor magnesium thermophosphates are produced which in many European countries and in Japan largely cover the magnesium requirements in the soil. Production of new types of magnesium fertilizers is found rather unlikely and unable to be of sufficient importance in the magnesium balance of the Polish agriculture.

In view of the above the author concludes that the magnesium requirements should be covered mainly by the liming of soils. Apart from raw minerals such as dolomite, important part could be played by industrial wastes, especially by metallurgical slags.

Streszczenie

Dokonano pobieżnego przeglądu różnych typów nawozów zawierających magnez, łącznie z odpowiednimi technologiami i oceniono ich ewentualne znaczenie na tle polskiej sytuacji surowcowej i możliwości produkcyjnych. W Polsce nie produkuje się tomasyny hutniczej ani termofosfatów magnezowych będących w wielu krajach Europy i w Japonii ważnym źródłem magnezu nawozowego. Możliwości podjęcia produkcji innych typów nawozów magnezowych uznano albo za mało prawdopodobne albo też nie stanowiące poważnej pozycji w bilansie magnezu nawozowego dla polskiego rolnictwa.

Na tle powyższego sformułowano wniosek, że większość zapotrzebowania na magnez nawozowy powinno zostać pokryte w ramach wapnowania gleb. Obok surowców mineralnych — głównie dolomitów — poważną rolę mogłyby tu odegrać odpady przemysłowe a przede wszystkim żużle hutnicze.